



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04349388 A**(43) Date of publication of application: **03.12.92**

(51) Int. Cl. **H05B 33/08**  
**G09G 3/12**  
**H05B 33/14**  
**H05B 33/22**

(21) Application number: **03148090**(22) Date of filing: **24.05.91**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **ENDO HIROSHI**  
**MORI YOSHIHIKO**

**(54) DRIVING METHOD FOR ORGANIC EMISSION ELEMENT****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To realize high intensity emission for a long time by applying AC voltage between the electrodes of an organic emission element which has an emission layer made up of fluorescent material and a positive hole and/or a mobile donating agent between two electrodes opposed to each other.

**CONSTITUTION:** An emission layer whose thickness is 1000 $\text{\AA}$ ; is formed by dip coating from a solution of 1,2-dichloroethane containing one part by weight of poly (N-vinylcarbazole) as a positive hole mobil donating agent, one part by weight of 2,5-bis(1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazol. as an electron mobil donating agent and 0.02 parts by weight of 3-(2'-benzothiazole)-7-diethyl amino coumarin (coumarin 6) as fluorescent material on an ITO glass substrate to which ultrasonic cleaning and ultraviolet rays cleaning are applied, and further, vacuum deposition of

magnesium is applied to the substrate in a thickness of 2000 $\text{\AA}$ . Green light of 300cd/m<sup>2</sup> can be obtained for 200 hours at a luminance retention of 0.92 after emission of light from the side of the substrate when a sine-wave voltage of effective voltage of 20V 50Hz is applied to this element.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-349388

(43) 公開日 平成4年(1992)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/08		8815-3K		
G 0 9 G 3/12		9176-5G		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
33/22		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-148090	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月24日	(72) 発明者	遠藤 宏 静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	森 吉彦 静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外1名)

(54) 【発明の名称】 有機発光素子の駆動方法

(57) 【要約】

【目的】 長時間にわたり高輝度発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を得る。

【構成】 対向する2つの電極間に蛍光物質、正孔移動供与剤および/または電子移動供与剤からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該2つの電極間に交流電圧を印加し発光させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明である2つの対向する電極間に発光層を有し、該発光層が蛍光物質と、電極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に与える化合物および/または電極から注入される電子を移動し該蛍光物質に与える化合物とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該2つの対向する電極に交流電圧を印加することにより発光させることを特徴とする、有機発光素子の駆動方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、長時間の高輝度発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機発光体を対向電極で挟んで構成されており、一方の電極からは電子が注入され、もう一方の電極からは正孔が注入される。注入された電子と正孔が、発光層内で再結合するときに発光するものである。

【0003】 このような素子には、発光体として、例えば単結晶アントラセンのような単結晶物質が用いられたが、単結晶物質では製造費が高く、機械的強度の点からも問題が多い。さらに、厚さを薄くすることが容易でなく、1mm程度の単結晶では発光は微弱であり、また、100ボルト以上の駆動電圧がしばしば必要であり、実用の域に達していない。

【0004】 そこで、例えばアントラセンの1 $\mu$ m以下の膜を得ようとする試みが蒸着法(Thin Solid Films, 94 P. 171 (1982))により試みられている。ところが、十分な性能を得るには、厳しく管理された製膜条件の下で、数千オングストロームの薄膜を形成する必要があり、さらに発光層が精度よい薄膜として形成されているものの、キャリアである正孔あるいは電子の密度が非常に小さく、キャリアの移動や再結合などによる機能分子の励起確率が低いため、効率のよい発光が得られず、特に、消費電力や輝度の点で満足できるものとなっていないのが現状である。

【0005】 さらに、陽極と発光層の間に正孔注入層を設け、キャリアである正孔の密度を上げることで高い発光効率を得られることが特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報によって知られている。

【0006】 これらにおいては、発光層には、電子注入輸送性でありかつ高い蛍光効率を有する物質を用いる必要がある。あるいは、正孔注入輸送性でありかつ高い蛍光効率を有する化合物を発光層として用い、電子注入輸送層を積層したもの、さらには正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の順に積層したものが提案されている。

【0007】 このような積層型有機エレクトロルミネ

センス素子以外にも、特開平3-51106号公報に、少なくとも一方が透明である2つの対向する電極間に蛍光物質を含み、電極から注入される正孔を移動し該蛍光物質に与える化合物(以下、正孔移動供与剤と記す)、および電極から注入される電子を移動し該蛍光物質に与える化合物(以下、電子移動供与剤と記す)とからなる発光層を有する分散型電界発光素子が示されている。

【0008】 このような従来の有機エレクトロルミネッセンス素子においては、いずれの場合においても、電子注入輸送層、発光層への電子注入を効率的に行うことができる仕事関数の小さな材料を陰極に用い、正孔注入輸送層、発光層への正孔注入を効率的に行うことができる仕事関数の大きな材料を陽極に用いて直流駆動するのが一般的である。

【0009】 しかし、このような有機エレクトロルミネッセンス素子を一定電圧の直流電源で駆動すると、時間経過とともに電流が減少するため輝度が低下してゆき、これを防ぐために一定電流の直流電源で駆動すると時間の経過とともに電圧が上昇し、ついには電極破壊に至る。そのため、長時間の高輝度発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子は得られていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、長時間の高輝度発光が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、2つの対向する電極間に、有機物からなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、種々の素子構造、電極材料および駆動方法について鋭意検討した結果、少なくとも一方が透明である2つの対向する電極間に蛍光物質を含み、正孔移動供与剤および/または電子移動供与剤とからなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該2つの対向する電極間に交流電圧を印加することにより、長時間にわたる高輝度発光が可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】 すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明である2つの対向する電極間に、蛍光物質を含み、正孔移動供与剤および/または電子移動供与剤とからなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該2つの対向する電極に交流電圧を印加することにより発光させることを特徴とする、有機発光素子の駆動方法である。

【0013】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、少なくとも一方が透明である2つの対向する電極間に、蛍光物質を含み、正孔移動供与剤および/または電子移動供与剤とからなる発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該2つの対向する電極に交流電圧を印加することにより、直流電圧印加時に比べ

時間経過による輝度の低下が少なく、さらには電極破壊を起こさず、長時間にわたり高輝度発光を持続できるという発見に基づいている。

【0014】従来の駆動方法において、時間とともに発光特性が劣化する原因は電極-発光層界面への電荷蓄積によると推定しており、本発明の方法によって長時間の高輝度発光が可能となったのは、両方向の電圧印加によって界面への電荷蓄積を防ぐことができたためであろうと推定している。

【0015】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いる電極材料としては、金属や半金属単体、あるいはそれらの合金、金属間化合物、酸化物、複合酸化物、炭化物、硫化物、珪化物、よう化物やそれらの複合材料などの無機導電性物質、あるいはポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレンなどの導電性高分子の中から自由に選択することができる。

【0016】さらに、電極材料に仕事関数差が0.5 eV未満の材料の組み合わせを用いた場合には、直流電圧印加時に比べ時間経過による輝度の低下が少なく、さらには電極破壊を起こさず、長時間にわたり高輝度発光を持続できるばかりでなく、印加電圧のいずれの極性においても発光するために、電極材料に仕事関数差が0.5 eV以上の材料の組み合わせを用いた場合に比べ、高い発光効率を得られる。

【0017】電極材料の仕事関数は、例えば昭和61年オーム社発行の薄膜ハンドブック、475頁から知ることができる。この様な電極材料の組み合わせとしては、例えば次のものを挙げることができる。

【0018】一方の電極にマグネシウムを主成分として用いた場合、対極としてはマグネシウム、インジウム、鉛、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極にインジウムを主成分として用いた場合、対極としてはインジウム、アルミニウム、銀、鉄、錫、クロム、マンガン、鉛などを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極にアルミニウムを主成分として用いた場合、対極としてはアルミニウム、鉄、銅、銀、錫、アンチモン、鉛、パラジウム、クロム、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極に銀を主成分として用いた場合、対極としては鉄、銅、銀、錫、アンチモン、鉛、クロム、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。

【0019】また、一方の電極に金を主成分として用いた場合、対極としてはパラジウム、金などを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極に銅を用いた場合、対極としては銅、鉛、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極に鉛を主成分として用いた場合、対極としては銅、鉄、アンチモン、クロムなどを主

成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極に鉄を主成分として用いた場合、対極としては鉄、アンチモン、クロム、鉛、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。

【0020】また、一方の電極に鉛を主成分として用いた場合、対極としては鉛、クロム、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極にアンチモンを主成分として用いた場合、対極としてはアンチモン、クロム、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極にクロムを主成分として用いた場合、対極としてはクロム、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。また、一方の電極にマンガンなどを主成分として用いた場合、対極としては、マンガンなどを主成分として用いることが挙げられる。酸化錫インジウム (ITO) を一方の電極に用いた場合、対極としてはITO、酸化銅を用いるか、あるいはインジウム、鉛、マンガン、アルミニウム、鉄、銀、錫、アンチモン、クロム、銅などを主成分として用いることが挙げられる。

【0021】酸化銅を一方の電極に用いた場合、対極としては酸化銅、ITOを用いるか、あるいはインジウム、鉛、マンガン、アルミニウム、鉄、銀、錫、アンチモン、クロム、銅などを主成分として用いることが挙げられる。

【0022】これらの金属電極には、導電性を向上させる、あるいは有機層への付着力を向上させる、あるいは安定性を向上させる目的で他の金属が添加されていてもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、対向する2つの電極のうち一方は透明あるいは半透明である必要がある。そのため、一方の電極を十分な透過率を有する程度に薄くすることが好ましい。

【0023】電極形成方法としては、真空蒸着やスパッタなどの通常の金属薄膜形成方法を用いることができる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を交流駆動する場合、対向する2つの電極に印加する交流信号の波形として正弦波はもちろんのこと、必要に応じて矩形波、三角波、あるいはそれらの組み合わせや合成によって得られた任意の交流波形を用いることができる。従って、これらの交流波形は上下非対称であってもよいが、ある繰り返し周期を持ち、かつ1周期内に1度は極性が変わることが必要とされる。また、その繰り返し周期は10秒から $1 \times 10^{-8}$ 秒、周波数に換算すると0.1ヘルツから $1 \times 10^8$ ヘルツが好ましい。

【0024】さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を駆動するための電源は電圧源であってもよく、電流源であってもよい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、蛍光物質を含み、正孔移動供与剤および/または電子移動供与剤からなる発光層を必須構成成分とし、発光層以外に必要な応じて電極から注入される正孔を移動し発光層に与える正孔注入輸送層および

／または正孔を発光層内に閉じこめる正孔阻止層、電極から注入される電子を移動し発光層に与える電子注入輸送層を設けてもよい。

【0025】正孔注入輸送層および正孔阻止層、電子注入輸送層は電極と発光層の間に設ける層であり、それぞれ正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物により形成される。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層、正孔注入輸送層および正孔阻止層、電子注入輸送層は、蒸着により形成してもよいし、必要に応じて高分子結着剤を用いて溶液からの塗布により形成してもよい。溶液からの塗布により形成する場合には、例えばキャスト法、ブレードコート法、浸漬塗工法、スピンコート法、スプレイコート法、ロール塗工法などの通常のよく知られた塗工法により行なうことができる。

【0026】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層、正孔注入層および正孔阻止層、電子注入輸送層に用いる材料としては、特願平3-51106号公報に記載されているそれぞれの化合物の中から任意に用いることができる。発光層の厚さはいずれの場合においても50Å以上1μm以下が好ましく、最適は5000Å以下が好ましい。

【0027】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、カラーディスプレイやフラットパネルディスプレイ、液晶ディスプレイのバックライト、複写機用の除電光源やプリンター用光源のようなOA機器用として、車載用ディスプレイやストップランプ等の自動車部品として、あるいは方向指示機やテールランプのような自動車部品として、さらには玩具用発光素子や道路工事用夜間表示等など通常の発光素子が用いられているような多くの用途が考えられる。さらに、蛍光物質の選択によって種々の発光色が得られることから、フルカラーディスプレイへの応用が期待できる。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【実施例1～4】ITOガラス基板〔HOYA（株）製〕を、アセトン中で超音波洗浄し風乾したのち、紫外線洗浄装置〔センエンジニアリング（株）製PL-10-110〕で5分間洗浄した。次いで、その上に正孔移動供与剤としてポリ（N-ビニルカルバゾール）〔BASF社製、Luvican M170〕1重量部、電子移動供与剤として2,5-ビス（1-ナフチル）-1,3,4-オキサジアゾール〔Lancaster Synthesis社製〕1重量部、蛍光物質として3-（2'-ベンゾチアゾリル）-7-ジエチルアミノクマリン（クマリン6）〔Kodak社製〕0.02重量部を含む1,2-ジクロロエタン溶液からの浸漬塗工により1000Åの厚さに発光層を形成した。

【0029】次いで、その上に2000Åの厚さにマグネシウムをシャドーマスクを介して0.1cm<sup>2</sup>の面積

に真空蒸着した。このようにして製作した素子に実効電圧20V、周波数50ヘルツの正弦波電圧を印加すると、ガラス基板側から300cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が得られた。正弦波電圧の周波数を変えた場合について、200時間発光後の輝度を初期輝度で除した輝度保持率を表1に示す。

【0030】

【比較例1～2】実施例1～4に対する比較例として20Vの直流電圧（0ヘルツ）および20V、3×10<sup>4</sup>ヘルツの正弦波電圧を印加する以外は実施例1～4と同様の実験を行った。200時間発光後の輝度保持率を実施例1～4とともに表1に示す。

【0031】

【実施例5】実施例1と同様の洗浄を施したガラス基板上に、一方の電極として真空蒸着により200Åの厚さに銅電極を形成し、その上に正孔移動供与剤としてN-インプロピルカルバゾール、電子移動供与剤として2-（4'-tert-ブチルフェニル）-5-（4"-ビフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（ブチル-PBD）〔同仁化学研究所（株）製〕、蛍光物質としてクマリン6を用い、それぞれの重量比が1:1:0.02になるように、1.5×10<sup>-2</sup>トルの圧力下でそれぞれのるつぼの温度を調整し、1000Åの厚さに発光層を真空蒸着により形成した。

【0032】次いで、その上に厚さ2000Å、面積0.1cm<sup>2</sup>のクロム電極を真空蒸着により形成した。このようにして作製した素子に1×10<sup>3</sup>ヘルツ、実効電圧22Vの三角波電圧を印加すると、ガラス基板側から緑色発光が得られた。さらに200時間発光後の輝度保持率は0.75であった。

【0033】

【比較例3】実施例5の比較例として、22Vの直流電圧を印加した以外は、実施例5と同様の実験を行った。その結果、200時間発光後の輝度保持率は0.38であった。

【0034】

【実施例6】一方の電極としてガラス基板上に200Åの銀電極を真空蒸着によって形成し、対極として2000Åの銀電極を真空蒸着によって形成した以外は、実施例1と同様に素子を作製した。このようにして作製した素子に50ヘルツ、実効電圧20Vの正弦波電圧を印加すると、ガラス基板側から初期輝度410cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が得られた。さらに200時間発光後の輝度保持率は0.95であった。

【0035】

【比較例4】実施例6の比較例として20Vの直流電圧を印加した以外は、実施例6と同様の実験を行った。その結果、200時間後の輝度保持率は0.33であった。

【0036】

【表1】

	周波数 (ヘルツ)	200時間発光後の輝度維持率 (初期輝度を1とする)
比較例1	0	0.15
実施例1	0.1	0.58
実施例2	50	0.92
実施例3	$1 \times 10^3$	0.78
実施例4	$1 \times 10^6$	0.53
比較例2	$3 \times 10^6$	0.12

【0037】

有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法である。

【発明の効果】本発明は、長時間の高輝度発光が可能な